

## ⑫ 公開特許公報(A)

平1-287105

⑤Int. Cl.<sup>4</sup>C 08 F 2/50  
G 03 C 1/68

識別記号

MDN  
3 3 1

庁内整理番号

8215-4 J  
7267-2 H

④公開 平成1年(1989)11月17日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全5頁)

⑭発明の名称 光重合性組成物

⑰特 願 昭63-117187

⑱出 願 昭63(1988)5月13日

特許法第30条第1項適用 昭和62年11月13日 社団法人日本印刷学会主催の「昭和62年度日本印刷学会秋期研究発表会」において文書をもって発表

⑲発明者 川 畑 政 巳 大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株式会社  
内⑳発明者 原 田 雅 彦 大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株式会社  
内㉑発明者 滝 本 靖 之 大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株式会社  
内

㉒出 願 人 日本ペイント株式会社 大阪府大阪市大淀区大淀北2丁目1番2号

㉓代 理 人 弁理士 青 山 葆 外2名

## 明 細 書

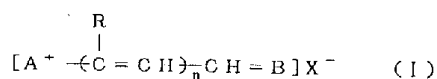
## 1. 発明の名称

光重合性組成物

## 2. 特許請求の範囲

1. エチレン性不飽和二重結合を有する付加重合可能な化合物と光重合開始剤よりなる光重合性組成物において、該光重合開始剤が

(a) 550～850 nmの間に極大吸収波長を有する式

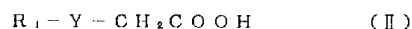


[式中、AおよびBはいずれも置換基を有してもよい含窒素複素環であり、Aの窒素原子は正の電荷を有し、X<sup>-</sup>はそのカウンターアニオンであり、Rは水素、炭素数1～3のアルキル基またはハロゲン原子であり、nは0～3の整数を示す。]

で表わされるシアニン系色素と

(b) ジアリールヨードニウム塩との組合せであることを特徴とする光重合性組成物。

2. 光重合開始剤が更に式：



[式中、R<sub>1</sub>はフェニル基または置換フェニル基を示し、Yは酸素原子、硫黄原子または-NH-を示す。]

で表わされる化合物を含有する請求項1記載の光重合性組成物。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は可視光線、近赤外線に感光性を有する光重合性組成物に関する。

(従来技術およびその課題)

近年、レーザー光源による走査露光技術の進歩によって、アルゴンレーザーのような可視光線に感光する材料の開発が望まれ、そのような材料として、多くの光重合性組成物が提案されている。

しかしながら、アルゴンレーザーやヘリウムネオンレーザーに代表されるガスレーザーに比べて非常に低コストで複雑な設備を必要としない半導体レーザーが急速に普及しつつあり、また、その発振波長を近赤外域から可視域へ短波長化する研究も活発

に行なわれており、近い将来、600～700nmの可視域でも実用化が可能になると考えられている。このような可視光線の長波長域、さらには近赤外線に感光するものとしては、銀塩写真や電子写真を挙げることができるが、これらは、塗工業性、解像力などの点で問題がある。

また、長波長側の感光末端が500nm付近である従来の光重合性組成物に使用されている色素等の光吸収成分を、可視光線の長波長域に吸収極大波長を有する色素に置き換えることで、感光波長域を長波長化することが可能な場合もあるが、十分な感度が得られない場合が多く、十分な感度を得られたとしても、その感度は経時的に低下するという問題点を有している。従って、新たな材料の開発、即ち、可視光線の長波長域から近赤外域に高い感光性を示す経時安定性の優れた光重合性組成物が望まれている。

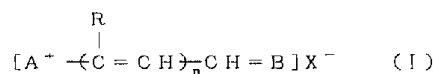
(課題を解決するための手段)

本発明の目的は、可視光線の長波長域から近赤外域、即ち、600nm～900nmの光に対して高

い感度を有し、なお、かつ経時安定性の優れた光重合性組成物を提供することにある。

即ち、本発明はエチレン性不飽和二重結合を有する付加重合可能な化合物と光重合開始剤よりなる光重合性組成物において、該光重合開始剤が

(a) 550～850nmの間に極大吸収波長を有する式



[式中、AおよびBはいずれも置換基を有してもよい含窒素複素環であり、Aの窒素原子は正の電荷を有し、X<sup>-</sup>はそのカウンターアニオンであり、Rは水素、炭素数1～3のアルキル基またはハロゲン原子であり、nは0～3の整数を示す。]


で表わされるシアニン系色素と

(b) ジアリールヨードニウム塩との組合せであることを特徴とする光重合性組成物を提供する。

本発明に用いられるシアニン系色素(a)は式(1)で表わされる。式(1)中、AおよびBで表わされる含窒素複素環の例としてはピリジン環、キノリ

-3-

ン環、チアゾール環、オキサゾール環、ベンゾチアゾール環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾセリナゾール環等が挙げられる。これらは置換基を有してもよい。式(1)中のAは正の電荷を有し、X<sup>-</sup>はそのカウンターアニオンを表わす。X<sup>-</sup>の具体的な例としてはハロゲン陰イオン、例えば、Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、I<sup>-</sup>等；無機陰イオン、例えば、BF<sub>4</sub><sup>-</sup>、PF<sub>6</sub><sup>-</sup>、ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>等；有機陰イオン、例えば、CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>、CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub><sup>-</sup>、

CH<sub>3</sub>--SO<sub>3</sub><sup>-</sup>等が挙げられる。このX<sup>-</sup>を除くシアニン系色素の具体例としては、3,3'-ジエチル-2,2'-チアカルボシアニン、3,3'-ジエチル-9-フェニル-2,2'-チアカルボシアニン、3,3'-ジエチル-2,2'-(6,7-,6',7'-ジベンゾ)チアカルボシアニン、3,3'-ジエチル-9,11-ネオペンチレン-2,2'-チアジカルボシアニン、3,3'-ジエチル-2,2'-チアトリカルボシアニン、3,3'-ジエチル-5,5'-ジクロロ-11-ジフェニル

-5-

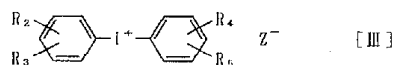
-4-

アミノ-10,12-エチレンチアトリカルボシアニン、3,3'-ジ(3-アセトキシプロピル)-11-ジフェニルアミノ-10,12-エチレン-5,6-,5',6'-ジベンゾチアトリカルボシアニン、1,5-ビス[3,4,5-トリメチルチアゾール-(2)]ペンタメチンシアニン、3,3'-ジエチル-9-メチル-2,2'-セリナカルボシアニン、3,3',9-トリメチル-2,2'-(4,5,4',5'-ジベンゾ)チアカルボシアニン、アンヒドロ-3,3'-ジカルボキシメチル-2,2'-チアカルボシアニン、1,1'-ジエチル-1,4,4'-キノシアニン、1,1'-ジエチル-2,2'-キノカルボシアニン、1,3'-ジエチル-4,2'-キノチアカルボシアニン、1,1'-ジエチル-4,4'-キノカルボシアニン、1,1',3,3',3'-ヘキサメチル-2,2'-インドトリカルボシアニン、2-[[3-アリル-4-オキソ-5-(3-n-プロピル-5,6-ジメチル-2-ベンゾチアゾリリデン)-エチリデン-2-チアゾリニリデン]メチル]3-エチル-4,5-ジ

-6-

フェニルチアゾリニウム、2-(9-アクリジニルメチル)-3-メチルベンゾチアゾリニウム等が挙げられる。

本発明に用いるジアリールヨードニウム塩類(b)は、具体的には

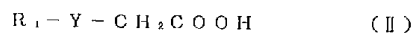


[式中、 $R_2 \sim R_5$ は同一または異なって、水素原子、ハロゲン原子(例えば塩素、臭素)低級アルキル基(例えばメチル、エチル、プロピル、*t*-ブチル)、低級アルコキシ基(例えばメトキシ、エトキシ、プロポキシ)またはニトロ基を表わし、 $Z^-$ はハロゲンイオン(例えば $Cl^-$ 、 $Br^-$ 、 $I^-$ )、水酸イオン、 $HSO_4^-$ 、 $BF_4^-$ 、 $PF_6^-$ 、 $AsF_6^-$ または $SbF_6^-$ を表わす。]である。一般式[III]で示される化合物は、例えばジフェニルヨードニウム、ビス(*p*-クロロフェニル)ヨードニウム、ジトリルヨードニウム、ビス(*p*-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウム、ビス(*m*-ニトロフェニル)

-7-

リメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、エビクロヒドリンと2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-プロパンとの反応物、フタル酸のジグリシジルエステルなどのエポキシドと上記不飽和カルボン酸との付加反応物；アクリルアミド、エチレンビスアクリルアミド、エチレンビスメタクリルアミド、ヘキサメチレンビスアクリルアミド、ヘキサメチレンビスメタクリルアミドなどのアクリルアミド類およびメタクリルアミド類が挙げられる。好ましくはアクリル酸エステル類またはメタクリル酸エステル類である。

成分(a)、(b)および(c)より成る組成物で十分な感光性が得られるが、さらに高い感光性が必要な場合、必要に応じて式：



[式中、 $R_1$ はフェニル基または置換フェニル基を示し、 $Y$ は酸素原子、硫黄原子または $-NH-$ を示す。]

-9-

ル)ヨードニウムなどのヨードニウムのクロリド、ブロミド、テトラフルオロボレート、ヘキサフルオロボスフェート、ヘキサフルオロアルセネート、ヘキサフルオロアンチモネートなどが例示される。

本発明の光重合性組成物は、基本的には上記シアニン系色素(a)とジアリールヨードニウム塩(b)とをエチレン性不飽和二重結合を有する付加重合可能な化合物(c)に配合することによって得られる。エチレン性不飽和二重結合を有する付加重合が可能な化合物(c)は、光重合開始剤の作用により付加重合して硬化し、実質的に不溶化をもたらすようなエチレン性不飽和二重結合を有する化合物である。そのような化合物の例としては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸などの不飽和カルボン酸；エチレングリコール、テトラエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、プロピレングリコール、1,2-ブタンジオール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトールなどのポリヒドロキシ化合物と上記不飽和カルボン酸とのエステル；ト

-8-

で表わされる化合物(d)を配合する。

(II)式の化合物の具体例としては、フェノキシ酢酸、*o*-クロロフェノキシ酢酸、チオフェノキシ酢酸、*o*-クロロチオフェノキシ酢酸、*N*-フェニルグリシン、*N*-(*p*-メトキシフェニル)グリシンなどが挙げられる。

上記成分の配合量は成分(c)100gを基準として、成分(a)は0.001~0.015モル、好ましくは0.002~0.008モルであり、成分(b)は0.003~0.05モル、好ましくは0.01~0.03モルであり、成分(d)は0.001~0.04モル、好ましくは0.003~0.02モルである。成分(a)、(b)および(d)が上記範囲より少ない場合は感光性が低下し、組成物の不溶化(硬化)に長時間を要する。多い場合は、貯蔵安定性の低下、あるいは形成される皮膜の強度や耐溶媒溶解性の低下をもたらす。

本発明の光重合性組成物は、必要に応じて高分子結合剤、熱重合防止剤、可塑剤、着色剤などを併用してよい。高分子結合剤は相溶性、皮膜形成

性、現像性、接着性など種々の改善目的を有するものであり、その目的に応じて適宜の種類のものを選択すればよい。

本発明組成物は通常の方法で調製されてよい。例えば上述の必須成分および任意成分をそのままもしくは必要に応じて溶媒(例えばメチルエチルケトン、アセトン、シクロヘキサノンなどのケトン系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル、エチレンジグリコールジアセテートなどのエステル系溶媒、トルエン、キシレンなどの芳香族系溶媒、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブなどのセロソルブ系溶媒、メタノール、エタノール、プロパノールなどのアルコール系溶媒、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル系溶媒、ジクロロメタン、クロロホルムなどのハロゲン系溶媒)を配合し、冷暗所にて例えば高速攪拌機を使用して混合することにより調製できる。

本発明組成物による感光層は、当該組成物を通常の方法に従い、例えばバーコーターあるいはスピナーにより支持体上に塗布し、乾燥すること

により形成することができる。なお、形成された感光層には、その表面保護と酸素による感度低下などの悪影響を防止するための公知技術が適用されてもよい。例えば感光層上に剥離可能な透明カバースートを設けたり、酸素透過性の小さいロウ状物質、水溶性またはアルカリ可溶性ポリマーなどによる被覆層を設けることもできる。

上記感光層を光照射で不溶化するのに使用する光源としては、半導体レーザー、ヘリウムネオンレーザー等の600nmより長波長の光を発する光源の他、アルゴンレーザー、ヘリウムカドミウムレーザー、クリプトンレーザーなどのレーザー、超高圧水銀灯、高圧水銀灯、中圧水銀灯、メタルハライドランプ、タングステンランプなどの可視光線または紫外線を発生する汎用の光源が挙げられる。尚、光照射後、未露光部の感光層を取り除く際は、未露光部の感光層を溶解させ得る適宜の現像液を使用して行えばよい。

(発明の効果)

本発明の光重合性組成物は600～900nmの

-11-

光に対して高い感度を有し、かつ経時安定性にも優れている。

(実施例)

本発明を実施例に基づいて更に詳細に説明する。

本発明はこれら実施例に限定されない。

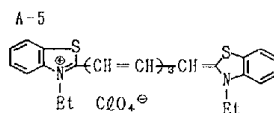
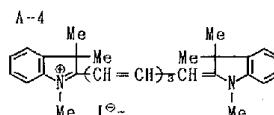
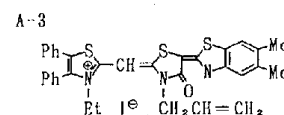
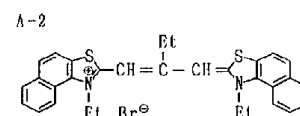
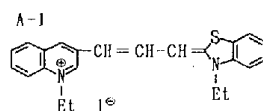
#### 光重合性組成物の調製

アクリル系ポリマー(BF Goodrich社製、商品名カーボセットXL-44、重量平均分子量48,000、酸価75)100部(重量部、以下同様)をメチルエチルケトン700部に溶解させた後、これにペンタエリスリトールトリアクリレート100部を溶解させて第1液を得た。

次に、第1表に示す割合で光重合開始剤(成分A～E)をメチルセロソルブ300部とエチルアルコール300部の混合液に溶解させて第2液とし、その各々の全量を第1液に加え、よく攪拌して光重合性組成物の溶液(感光液)を得た。なお、光重合開始剤の成分D、Eは、それぞれ色素と組み合わせる光重合開始剤になることが公知で、本発明との比較のために用いた。

-12-

用いた成分A～Eを以下に挙げる。



B-1: ジフェニルヨードニウムクロライド

B-2: ジフェニルヨードニウムテトラフルオロボレート

C: N-フェニルグリシン

-13-

-26-

-14-

D: 2,4,6-トリス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン  
 E: 3,3',4,4'-テトラ(1-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン

#### 試験板の作製

アルミニウム支持体上にパーコーターを用いて塗布量が乾燥時に  $2\text{ g/m}^2$  になるように上記感光液を塗布し、 $60^\circ\text{C}$  の乾燥器中で3分間乾燥した。厚さ  $2.0\text{ }\mu\text{m}$  の感光層が得られた。この感光層上に、パーコーターを用いて5%ポリビニルアルコール(ケン化度88%、重合度500)水溶液を厚さ  $2.0\text{ }\mu\text{m}$  になるように塗布してオーバコート層を設け、試験板を得た。

#### 感光性(感度)と経時安定性の測定

コダック社製ステップタブレットNo.2(21ステップ)と上記試験板を重ね合わせ、ウシオ電機社製150Wキセノンランプの光から東芝Y-47フィルターと東芝KL-63フィルターを通して取り出した  $630\text{ nm}$  前後の波長の光(光強度  $2.0\text{ mW/cm}^2$ )、あるいは、東芝Y-47フィル

ターと東芝KL-80フィルターを通して取り出した  $800\text{ nm}$  前後の波長の光(光強度  $1.0\text{ mW/cm}^2$ )をその上から30秒間照射した。次に、光照射した試験板の未硬化部を1重量%炭酸ナトリウム水溶液中で溶出し、光硬化した段数に基づいて硬化に必要な露光エネルギーを算出し、その値を「感度」とした。また、試験板の「経時安定性」を知るために、試験板を室温  $40^\circ\text{C}$  の暗所に50日間貯蔵後の感度等の変化を調べた。感度および経時安定性の結果を第1表に示す。

-15-

-16-

第 1 表

|       | 光重合開始剤(mmol) <sup>1)</sup> |         |     |     |     | 感度( $\text{mJ/cm}^2$ ) <sup>2)</sup> |       | 経時安定性<br>( $40^\circ\text{C}$ で50日間貯蔵後) |
|-------|----------------------------|---------|-----|-----|-----|--------------------------------------|-------|---|
|       | A                          | B       | C   | D   | E   | 630nm                                | 800nm |   |
| 実施例 1 | A-1 3.0                    | B-1 2.0 | —   | —   | —   | 9.0                                  | 未測定   | 変化なし                                    |
| " 2   | A-1 7.5                    | B-1 2.0 | —   | —   | —   | 9.0                                  | "     | "                                       |
| " 3   | A-2 7.5                    | B-1 2.0 | —   | —   | —   | 2.0                                  | "     | "                                       |
| " 4   | A-3 3.0                    | B-1 1.0 | —   | —   | —   | 2.0                                  | "     | "                                       |
| " 5   | A-3 3.0                    | B-1 2.0 | —   | —   | —   | 1.4                                  | "     | "                                       |
| " 6   | A-3 3.0                    | B-2 2.0 | —   | —   | —   | 1.0                                  | "     | "                                       |
| " 7   | A-3 3.0                    | B-1 2.0 | 1.0 | —   | —   | 0.7                                  | "     | "                                       |
| " 8   | A-4 3.0                    | B-1 2.0 | —   | —   | —   | 未測定                                  | 2.8   | "                                       |
| " 9   | A-4 3.0                    | B-2 2.0 | —   | —   | —   | "                                    | 2.0   | "                                       |
| " 10  | A-5 3.0                    | B-1 2.0 | —   | —   | —   | "                                    | 2.0   | "                                       |
| " 11  | A-5 3.0                    | B-1 2.0 | 1.0 | —   | —   | "                                    | 1.4   | "                                       |
| 比較例 1 | A-1 3.0                    | —       | —   | 1.3 | —   | 9.0                                  | 未測定   | 14日後に感度が初期の6分の1に低下、感光層の色が退色             |
| " 2   | A-1 3.0                    | —       | —   | —   | 0.5 | 12.6                                 | "     | 6日後、感光層が現像液に不溶。感光層の色が退色                 |
| " 3   | A-3 3.0                    | —       | —   | 1.3 | —   | 1.4                                  | "     | 14日後に感度が初期の8分の1に低下、感光層の色が退色             |
| " 4   | A-3 3.0                    | —       | —   | —   | 0.5 | 2.0                                  | "     | 比較例 2 に同じ                               |
| " 5   | A-5 3.0                    | —       | —   | 1.3 | —   | 未測定                                  | 2.0   | 比較例 1 に同じ                               |
| " 6   | A-5 3.0                    | —       | —   | —   | 0.5 | "                                    | 4.0   | 比較例 2 に同じ                               |

1) ベンタエリスリトールトリアクリレート100gに対する割合

2) 数値が小さいほど感光性が高いことを示す

**PAT-NO:** JP401287105A  
**DOCUMENT-IDENTIFIER:** JP 01287105 A  
**TITLE:** PHOTO-POLYMERIZABLE  
COMPOSITION  
**PUBN-DATE:** November 17, 1989

**INVENTOR-INFORMATION:**

| NAME               | COUNTRY |
|--------------------|---------|
| KAWABATA, MASAMI   |         |
| HARADA, MASAHIKO   |         |
| TAKIMOTO, YASUYUKI |         |

**ASSIGNEE-INFORMATION:**

| NAME                | COUNTRY |
|---------------------|---------|
| NIPPON PAINT CO LTD | N/A     |

**APPL-NO:** JP63117187  
**APPL-DATE:** May 13, 1988

**INT-CL (IPC):** C08F002/50 , G03C001/68

**US-CL-CURRENT:** 525/279

**ABSTRACT:**

PURPOSE: To provide a photo-polymerizable composition sensitive to visible light and near infrared ray and containing an addition-polymerizable compound having ethylenic unsaturated double bond and a photo-polymerization

initiator composed of a cyanine dye and a diaryl iodonium salt.

CONSTITUTION: The objective composition contains (A) an addition-polymerizable compound having ethylenic unsaturated double bond (e.g. acrylic acid or ethylene glycol) and (B) a photo-polymerization initiator consisting of a combination of (a) a cyanine dye of formula I (A and B are nitrogen-containing heterocyclic ring which may have substituent; the nitrogen atom of A has positive charge; X<sup>-</sup> is counter anion; R is H, 1~3C alkyl or halogen; n is 0~3) having a peak absorption wavelength within 550~850nm and (b) a diaryl iodonium salt. The photo-polymerization initiator preferably further contains a compound of formula II [R1 is (substituted)phenyl; Y is O, S or -NH-].

COPYRIGHT: (C)1989,JPO&Japio